

PAT-NO: JP02002079105A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002079105 A

TITLE: CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

PUBN-DATE: March 19, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAYAMA, OSAMU	N/A
TASHIRO, KEISUKE	N/A
IWACHIDO, KINICHI	N/A
WATANABE, TETSUYA	N/A
TANADA, HIROSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MOTORS CORP	N/A

APPL-NO: JP2001042270

APPL-DATE: February 19, 2001

INT-CL (IPC): B01J029/068, B01D053/34, B01D053/56, B01D053/81, B01D053/94, B01J020/04, B01J020/34, B01J029/076, B01J033/00, F01N003/08, F01N003/10, F01N003/28

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst for cleaning an exhaust gas, which is constituted of a unit catalyst capable of being loaded in high degree of freedom and realizing both of NO_x-occluding performance and ternary performance in a high level.

SOLUTION: An occluding catalyst layer 20 containing an occluding agent such as K and an acidic material 50 such as zeolite is formed on a cordierite carrier 10. An occluding agent-blocking layer 30 comprising zeolite is formed on the occluding catalyst layer 20, and a ternary catalyst layer 40 in which an acidic material 60 such as phosphorous is added is formed by polymerization on the occluding agent-blocking layer 30. The transfer of the occluding agent to the ternary catalyst layer 40 is suppressed by the acidic material 60 in the occluding catalyst layer 20 and the occluding agent-blocking layer 30. Even if the occluding agent reaches the ternary catalyst layer 40, the occluding agent

is allowed to react with phosphorous and converted into stable potassium phosphate, thereby the occluding agent is made harmless.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-79105
(P2002-79105A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 J 29/068		B 0 1 J 29/068	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/34	Z A B	20/04	B 4 D 0 0 2
53/56		20/34	F 4 D 0 4 8
53/81		29/076	A 4 G 0 6 6
53/94		33/00	Z A B C 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-42270 (P2001-42270)
(22) 出願日 平成13年2月19日 (2001.2.19)
(31) 優先権主張番号 特願2000-187565 (P2000-187565)
(32) 優先日 平成12年6月22日 (2000.6.22)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006286
三菱自動車工業株式会社
東京都港区芝五丁目33番8号
(72) 発明者 中山 修
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内
(72) 発明者 田代 圭介
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内
(74) 代理人 100090022
弁理士 長門 侃二

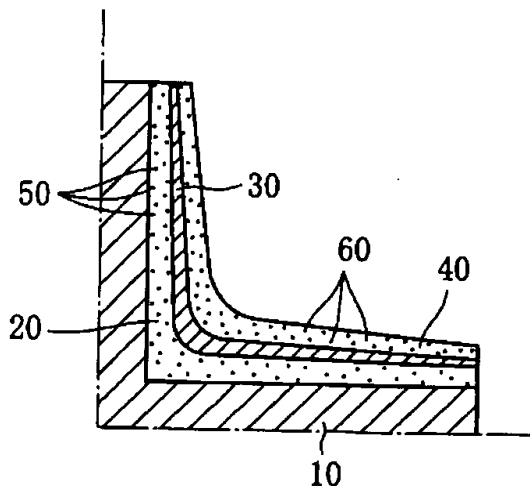
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 搭載の自由度が高い単一の触媒として構成した上で、NO_x吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立できる排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 コージライト担体10に、カリウムなどの吸蔵剤及びゼオライトなどの酸性質材料50が添加された吸蔵触媒層20、ゼオライトからなる吸蔵剤ブロック層30、リンなどの酸性質材料60が添加された三元触媒層40を重ねて形成し、吸蔵触媒層20中の酸性質材料20と吸蔵剤ブロック層30により、吸蔵剤の三元触媒層40への移動を抑制すると共に、万一、三元触媒層40に到達した吸蔵剤をリンと反応させて安定したリン酸カリウムに変換し無害化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体にNOx吸蔵触媒層と三元触媒層とを有すると共に、該NOx吸蔵触媒層にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つを吸蔵剤として添加し、上記NOx吸蔵触媒層または三元触媒層の少なくとも一方に、上記吸蔵剤の三元触媒層への影響を抑止する影響抑止材料を添加したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記影響抑止材料は、上記吸蔵剤の三元触媒層への移動を抑制する材料であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記影響抑止材料は、上記三元触媒層に到達した上記吸蔵剤と反応して安定物質に変換する材料であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記NOx吸蔵触媒層と上記三元触媒層との間に、上記吸蔵剤の三元触媒層への移動を抑制する吸蔵剤ブロック層を形成したことを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 担体にNOx吸蔵触媒層と三元触媒層とを有すると共に、該NOx吸蔵触媒層にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つを吸蔵剤として添加し、上記NOx吸蔵触媒層と上記三元触媒層との間に、上記吸蔵剤の上記三元触媒層への影響を抑止する影響抑止材料が添加された影響抑止層を形成したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用触媒に関し、特に、NOx吸蔵性能と三元性能とを有する排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【関連する背景技術】リーンバーンエンジンや筒内噴射式エンジンなどの希薄燃焼式エンジンは、燃費特性や排ガス特性の向上のため、所定運転域では理論空燃比よりも燃料希薄側のリーン空燃比で運転される。リーン空燃比運転が行われる間は、排ガス中の窒素酸化物(NOx)を三元触媒によって十分に浄化できないことから、酸化雰囲気において排ガス中のNOxを吸蔵し、この吸蔵したNOxを還元雰囲気で窒素(N₂)に還元させることにより、大気へのNOx排出量を低減させる技術が知られている。

【0003】このようなNOx吸蔵作用を得るために、例えば特開平9-85093号公報に記載のように、吸蔵剤としてカリウム(K)、バリウム(Ba)などの硝酸塩となり得るアルカリ金属やアルカリ土類金属を添加して、触媒にNOx吸蔵性能を付与するようにしたものがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】図8は、触媒調製時の

吸蔵剤の添加量に対するNOx浄化率(リーン変化後15sec経過時点の値)とTHC浄化率(空燃比30の値)を示しており、この図から明らかなように、NOx浄化率を向上させるべく吸蔵剤の添加量を増加させるとTHC浄化率が低下し、NOx吸蔵性能と三元性能(酸化・還元性能)とはトレードオフの関係にあることがわかる。また、図9は熱耐久試験後のNOx浄化率とTHC浄化率を触媒への吸蔵剤の添加量の関数として示しているが、この熱耐久試験中に、高温下での蒸発・飛散やコージライト担体との反応消費などにより吸蔵剤の一部が消失することから、熱耐久試験前に比べ熱耐久試験後にTHC浄化率は向上するもののNOx浄化率が低下してしまい、やはり、トレードオフの関係が成立する。

【0005】このような特性について、本発明者は以下の現象が要因となっていると推測する。

1) アルカリ塩である吸蔵剤は非常に高い電子供与物質であり、電子を放出することにより、貴金属上へのCO、HCの吸着作用を弱体化させる。そして、この電子供与作用は、吸蔵性能の高い吸蔵剤ほど高くなる。

【0006】2) 物理的な要因として、アルカリ塩である吸蔵剤は移動し易い特性を有するため、貴金属活性面の表面を覆ってしまう確率が高くなる。この現象は、高温特性の向上のために吸蔵剤を増加させるほど顕著となる。以上の要因により、単一の触媒でNOx吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立させることは困難となる。

【0007】しかしながら、運転者の出力要求をリーン運転のみで満たすことは非現実的なため、触媒システムにはストイキ運転やリッチ運転で発生するCO、HCを浄化する三元性能は必須であり、また、リーン運転時に吸蔵したNOxを還元する意味でも三元性能は欠かせない。従って、一般には、吸蔵剤の添加量を制限したり吸蔵剤を吸蔵性能の低い材料で構成したりして、故意にNOx吸蔵性能を抑制して三元性能を確保するしかなく、結果として、要求されるNOx吸蔵性能と三元性能とを十分に満足する触媒を得ることができなかった。また、両者をより高次元で両立させるには、NOx吸蔵性能に特化した(吸蔵剤を十分に添加した)NOx触媒の下流側に通常の三元触媒を設けるしかなく、この場合は触媒装置が全体として複雑且つ大型となり搭載位置の制限を受けるという別の問題が発生してしまう。

【0008】そこで、本発明は、搭載位置の自由度が高い単一の触媒として構成した上で、NOx吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立させることができる排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明では、担体にNOx吸蔵触媒層と三元触媒層とを有すると共に、NOx吸蔵触媒層にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つを吸蔵剤として添加し、NOx吸蔵触媒

層または三元触媒層の少なくとも一方に、吸蔵剤の三元触媒層への影響を抑止する影響抑止材料を添加したものである。

【0010】三元触媒に到達した吸蔵剤は、例えば電子供与作用により三元触媒の貴金属上へのCOやHCの吸着作用を弱体化せたり、貴金属活性面上を移動して表面を覆ってしまうなどの影響を与えるが、これらの影響が影響抑止材料により抑止される。よって、NO_x吸蔵触媒層と三元触媒層とを共通の担体上に形成して、単一の触媒として構成した上で、NO_x吸蔵触媒層によるNO_x吸蔵作用と共に、三元触媒層による三元作用を得ることが可能となる。

【0011】また、請求項2の発明では、影響抑止材料を、吸蔵剤の三元触媒層への移動を抑制する材料としたものであり、吸蔵剤の三元触媒層への移動が抑制されるため、吸蔵剤による影響が抑止される。この吸蔵剤の移動を抑制する材料として、好ましくは、酸性物質を含む複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一つの材料を用いる。酸性物質を含む複合酸化物の各々は、I V族、V族およびVI族の遷移元素ならびにI V族、V族 20 およびVI族の典型元素からなる群から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む。

【0012】より好ましくは、少なくとも一つの酸性物質は、酸性物質と吸蔵剤との反応性を考慮して選択される。例えば、吸蔵剤がカリウムの場合、シリカやタングステンを酸性物質として含む酸性酸化物や複合酸化物を用いるのがよい。より好ましくは、吸蔵剤の移動を抑制する材料は、吸蔵触媒層に添加されたゼオライトからなる。即ち、ゼオライトは、カチオン交換能により吸蔵剤を固定する能力に優れ、吸蔵触媒層内を移動する吸蔵剤 30 が高温の水蒸気存在下でイオン化されると、ゼオライト上の酸点のカチオン交換能により吸蔵剤がイオンとして固定され、三元触媒層への移動が抑制される。

【0013】また、請求項3の発明では、影響抑止材料を、三元触媒層に到達した吸蔵剤と反応して安定物質に変換する材料としたものであり、吸蔵剤が安定物質に変換されて無害化され、三元触媒層への影響が抑止される。この吸蔵剤を安定物質に変換する材料として、好ましくは、三元触媒層に添加されたシリカ、タングステン、リンなどが挙げられ、特にアルカリとの強い反応を起こすリンが望ましい。例えば吸蔵剤としてカリウムが添加されている場合、三元触媒層に移動したカリウムはリンと反応してリン酸カリウムに変換される。リン酸カリウムは非常に安定した物質であり、電子供与性は全く有さず、且つ、三元触媒層の貴金属活性面上で移動する性質も有さないことから、三元触媒層への悪影響が未然に防止される。

【0014】一方、請求項4の発明では、NO_x吸蔵触媒層と三元触媒層との間に、吸蔵剤の三元触媒層への移動を抑制する吸蔵剤ブロック層を形成したものであり、 50

吸蔵剤の三元触媒層への移動が抑制されるため、吸蔵剤による影響が抑止される。この吸蔵剤ブロック層の材料として、好ましくは、酸性物質を含む複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一つの材料を用いる。酸性物質を含む複合酸化物の各々は、I V族、V族およびVI族の遷移元素ならびにI V族、V族およびVI族の典型元素からなる群から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む。

【0015】より好ましくは、少なくとも一つの酸性物質は、酸性物質と吸蔵剤との反応性を考慮して選択される。例えば、吸蔵剤がカリウムの場合、シリカやタングステンを酸性物質として含む酸性酸化物や複合酸化物を用いるのがよい。より好ましくは、吸蔵剤ブロック層の材料はゼオライトからなる。即ち、ゼオライトは、カチオン交換能により吸蔵剤を固定する能力に優れ、吸蔵触媒層内を移動する吸蔵剤が高温の水蒸気存在下でイオン化されると、ゼオライト上の酸点のカチオン交換能により吸蔵剤がイオンとして固定され、三元触媒層への移動が抑制される。また、ゼオライトからなる吸蔵剤ブロック層は三次元網目状構造をもち、高い比表面積を有することから、このような構造の吸蔵剤ブロック層上で吸蔵剤が高分散されるので、三元触媒層へ浸入し難くなる。

【0016】請求項5の発明に係る排ガス浄化用触媒は、担体にNO_x吸蔵触媒層と三元触媒層とを有すると共に、NO_x吸蔵触媒層にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つを吸蔵剤として添加し、NO_x吸蔵触媒層と三元触媒層との間に、吸蔵剤の三元触媒層への影響を抑止する影響抑止材料が添加された影響抑止層を形成したことを特徴とする。

【0017】請求項5の触媒によれば、吸蔵剤の三元触媒層への影響が影響抑止層により抑制される。影響抑止層の影響抑止作用は、NO_x吸蔵触媒層および三元触媒層のいずれにも影響抑止材料を添加しない場合であっても、三元触媒層に対する吸蔵剤の影響を十分に抑止できるものとなっている。好ましくは、影響抑止層は、吸蔵剤の三元触媒層への移動を抑制する吸蔵剤ブロック層である。吸蔵剤ブロック層は、NO_x吸蔵触媒層および三元触媒層のいずれにも影響抑止材料を添加しない場合であっても三元触媒層に対する吸蔵剤の影響を十分に抑止できるような移動抑制作用を奏する。

【0018】請求項4の場合と同様、請求項5の発明において、酸性物質を含む複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一つの材料により吸蔵剤ブロック層を構成することが好ましく、複合酸化物は上述の遷移元素および典型元素からなる群から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む。好ましくは、酸性物質は吸蔵剤との反応性を考慮して選択され、また、吸蔵剤ブロック層はゼオライトから構成される。

【0019】

【発明の実施の形態】〔第1実施形態〕以下、本発明の第1実施形態による排ガス浄化用触媒を説明する。本実施形態の排ガス浄化用触媒は、多数のセルからなるハニカム（モノリス）型のコージライト担体を有する触媒として構成されている。図1は本実施形態の排ガス浄化用触媒に形成された一つのセルの四半部を示し、コージライト担体10のセルは例えば四角形状に形成されている。コージライト担体10は、例えば、アルミナ源の粉末、シリカ源の粉末およびマグネシア源の粉末を、アルミナ、シリカ、マグネシアの割合がコージライト組成になるように混合したものを水に分散させ、その固形分をハニカム状に成形し、このハニカム成形体を焼成したものである。

【0020】コージライト担体10の表面には NO_x 吸蔵触媒層をなす吸蔵触媒層20が形成され、この吸蔵触媒層20の表面には吸蔵剤ブロック層30が形成され、さらに吸蔵剤ブロック層30の表面には三元触媒層40が形成されている。以下に述べるように、吸蔵触媒層20は主に NO_x 吸蔵作用を奏し、三元触媒層40は主に三元触媒作用を奏し、吸蔵剤ブロック層30は、吸蔵触媒層20中の吸蔵剤が三元触媒層40側に移動するのを抑制する抑制層としての機能を奏する。

【0021】吸蔵触媒層20は、例えば以下のようにして形成される。まず、プラチナ（Pt）などの貴金属、カリウム（K）やバリウム（Ba）などのアルカリ金属やアルカリ土類金属などの吸蔵剤、及びゼオライトなどの酸性質材料などを含むスラリーを調製する。次いで、コージライト担体10を上記のスラリー中に浸漬し、これを乾燥後に焼成する。これにより、貴金属と吸蔵剤とを含有した吸蔵触媒層20中に、影響抑止材料として酸性質材料50が混合される。

【0022】吸蔵剤は、カリウムやバリウムが代表的であるが、これらに限らず、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であれば如何なるものであってもよい。本実施形態では良好な NO_x 吸蔵性能を確保するために、図8の特性に基づいて吸蔵触媒層20に十分な量の吸蔵剤が添加されている。また、吸蔵剤の固定を目的とした酸性質材料50としては、図2に示すようなIV、V、VI族の遷移元素或いはIV、V、VI族の典型元素（Si、P、S、V、Cr、As、Nb、Mo、Wなど）で、アルカリ金属またはアルカリ土類金属との親和性が大きいものが好ましい（図2は、例えばカリウムとの親和性を示す）。吸蔵剤との反応性をも考慮すると、吸蔵剤がカリウムである場合、酸性質材料50は珪素（Si）やタングステン（W）が好ましく、また、 NO_x と吸蔵剤との反応性を阻害しない材料がよい。

【0023】特に、酸性質材料50はゼオライトや二酸化チタン（ TiO_2 ）の少なくとも一方を含むものが望ましく、例えば複合酸化物であるゼオライトは、カチオン交換能により吸蔵剤（本実施形態ではカリウム）を固

定する能力に優れる。吸蔵触媒層20内を移動する吸蔵剤は、高温の水蒸気存在下においてイオン化された状態になることがあり、図3に模式的に示すように、吸蔵剤、例えばカリウムは、ゼオライトの酸点のカチオン交換能によりイオンとして固定される。ゼオライトのカチオン交換能は $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比に反比例し、耐熱性はこの比に比例する。即ち、 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比を小とした場合、アルミナ量の増加に伴って酸点が増加するため吸蔵剤の固定作用を強化できるが、耐熱性の低いアルミナの分解を引き起こして酸性質材料50自体の耐熱性が損なわれるため、これらの吸蔵剤の固定作用と耐熱性を勘案した上で、上記比を設定することが好ましい。また、酸性質材料50は天然品及び合成品の何れでもよいが、物理的吸着面積を大きくとれる高比表面積のものが望ましい。

【0024】一方、吸蔵剤ブロック層30は、例えば以下のようにして、吸蔵触媒層20の表面に形成される。まず、ゼオライト構成成分を含むスラリーを調製し、このスラリー中に吸蔵触媒層20を形成済みのコージライト担体10を浸漬する。その後、コージライト担体10を乾燥・焼成すると、吸蔵触媒層20の表面にゼオライトからなる吸蔵剤ブロック層30が形成される。

【0025】ゼオライトの吸蔵剤ブロック層30はカチオン交換能を備える酸点を有し、上記吸蔵触媒層20でも述べたように、ゼオライトは吸蔵剤を固定する能力に優れる。吸蔵触媒層20から吸蔵剤ブロック層30側に移動する吸蔵剤は、高温の水蒸気存在下においてイオン化されると、ゼオライトの酸点のカチオン交換能によりイオンとして固定される。また、吸蔵剤ブロック層30は三次元網目状構造をもち、高い比表面積を有する。カリウムは、このような構造の吸蔵剤ブロック層30上で高分散されるので、三元触媒層40へ浸入し難くなる。

【0026】吸蔵剤ブロック層30は、MFI型、Y型、X型、モルデナイト、フェリエライトなどの種々のタイプのゼオライトを用いて構成可能である。この際、吸着HC種との構造関連性を考慮して、排ガス組成に適合するタイプのゼオライトが選択される。また、上記吸蔵触媒層20でも述べたように、ゼオライトのカチオン交換能は $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比に反比例し、耐熱性はこの比に比例することから、吸蔵剤の固定作用と耐熱性を勘案した上で、上記比を設定することが好ましい。

【0027】一方、三元触媒層40は、例えば以下のようにして、吸蔵剤ブロック層30の表面に形成される。まず、プラチナ（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）などの貴金属、及び酸性質材料を含むスラリーを調製し、このスラリー中に、吸蔵触媒層20及び吸蔵剤ブロック層30を形成済みのコージライト担体10を浸漬する。その後、コージライト担体10を乾燥・焼成すると、吸蔵剤ブロック層30の表面に、影響抑止材料として酸性質材料60が混合された三元触媒層40が

形成される。そして、本実施形態では良好な三元性能を確保するために、図8の特性に基づいて三元触媒層40には吸蔵剤は一切添加されていない。

【0028】また、酸性質材料60は、アルカリ塩である吸蔵剤が有する非常に高い電子供与性を抑制して安定物質に反応させる材料を含む。一般にはシリカ(SiO₂)やタングステン(W)などが挙げられるが、特にリン(P)のようにアルカリと強い反応を起こす材料が望ましい。そして、このように構成された触媒において、吸蔵触媒層20に含まれたカリウムやバリウムなどの吸蔵剤は、ゼオライトなどの酸性質材料50により奏されるカチオン交換能により吸蔵触媒層20中に固定されている。この固定作用により、吸蔵剤の高温下での蒸発・飛散、及びコージライト担体10側への移動による反応消費が防止されると共に、吸蔵剤の三元触媒層40側への移動も抑制されている。

【0029】また、この吸蔵剤の三元触媒層40側への移動抑制にはゼオライトからなる吸蔵剤ブロック層30も貢献し、仮に吸蔵剤が吸蔵触媒層20から離脱したとしても、吸蔵剤ブロック層30中において、吸蔵剤は酸点のカチオン交換能によりイオンとして固定されると共に、高い比表面積を有する吸蔵剤ブロック層30中で高分散されるため、結果として三元触媒層40に到達し難くなる。

【0030】一方、以上の吸蔵触媒層20中の酸性質材料、及び吸蔵剤ブロック層30による移動抑制作用にも関わらず、万一、吸蔵剤が三元触媒層40に到達した場合、三元触媒層40中の酸性質材料との反応により吸蔵剤は安定した物質に変換されて無害化される。例えば、吸蔵触媒層20中に吸蔵剤としてカリウムが添加され、三元触媒層40中に酸性質材料としてリンが添加されている場合、三元触媒層40に移動したカリウムはリンと反応してリン酸カリウムに変換される。

【0031】リン酸カリウムは非常に安定した物質であり、電子供与性は全く有さず、且つ、三元触媒層の貴金属活性面上で移動する性質も有さない。従って、仮に三元触媒層40上に吸蔵触媒層20からの吸蔵剤が到達したとしても、この吸蔵剤による悪影響、例えば、吸蔵剤が有する電子供与性により貴金属上へのCO、HCの吸着作用が強化されたり、吸蔵剤が貴金属活性面上を移動して表面を覆ってしまうなどの悪影響が未然に防止される。以上の結果、吸蔵剤を含む吸蔵触媒層20とこれを含まない三元触媒層40とを共通の担体10上に形成して、単一の触媒として構成可能となる。

【0032】そして、この触媒において、リーン空燃比での運転中にエンジンから排出された排ガス中のNO_xは、吸蔵触媒層30に分散された吸蔵剤の作用下で硝酸塩の形で吸蔵される。また、リッチ空燃比での機関運転中には吸蔵剤から硝酸塩が放出されて、三元触媒層40の貴金属上でCOなどと反応して窒素に還元されて触媒

から放出される。

【0033】吸蔵触媒層20は十分な吸蔵剤が添加されていることから良好なNO_x吸蔵性能を奏し、三元触媒層40は吸蔵剤を一切添加されず、且つ上記のように吸蔵剤の悪影響も防止されていることから良好な三元性能を奏し、NO_xの浄化が確実になされると共に、ストイキ運転やリッチ運転で発生するCO、HCも三元触媒層40により確実に浄化される。よって、本実施形態の排ガス浄化用触媒によれば、製造コストの安価な単一の触媒として構成した上で、NO_x吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立させることができるという優れた効果を奏する。

【0034】図4は、空燃比に対するNO_xとTHCの浄化率を示しており、図中の破線で示す従来の触媒では、NO_x吸蔵性能を優先させた(吸蔵剤の添加量を増加させた)結果、NO_x浄化率は良好であるものの十分なTHC浄化率が得られないのに対し、実線で示す本実施形態の触媒では、THCについても十分な浄化率が得られることが確認された。

【0035】[第2実施形態]以下、本発明の第2実施形態による排ガス浄化用触媒を説明する。図5に示すように、本実施形態の排ガス浄化用触媒は、第1実施形態のものに比べて、吸蔵触媒層20と三元触媒層40の配置を入れ換えた点が異なり、双方の層の構成成分を含めて、その他の点については第1実施形態と同一構成となっている。

【0036】従って、その製造過程は、先ず、コージライト担体10上にリンなどの酸性質材料60を含む三元触媒層40を形成し、次いで、三元触媒層40上にゼオライトからなる吸蔵剤ブロック層30を形成し、その後、アルカリ塩である吸蔵剤及びゼオライトなどの酸性質材料50を含む吸蔵触媒層20を形成する。このように構成された本実施形態の排ガス浄化用触媒においても、第1実施形態のものと同様に、吸蔵触媒層20中の酸性質材料50と吸蔵剤ブロック層30により、吸蔵触媒層20の吸蔵剤が三元触媒層40に移動するのが抑制されると共に、三元触媒に到達した吸蔵剤が酸性質材料60により安定した物質に変換されることから、三元触媒層40には吸蔵剤による悪影響が一切及ばない。よって、吸蔵剤を含む吸蔵触媒層20とこれを含まない三元触媒層40とを共通の担体10上に形成して、製造コストの安価な単一の触媒として構成した上で、NO_x吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立させることができる。

【0037】[第3実施形態]以下、本発明の第3実施形態による排ガス浄化用触媒を説明する。図6に示すように、本実施形態の排ガス浄化用触媒は、第1実施形態のものに比べて、吸蔵剤ブロック層30を省略した点が異なり、その他の点については第1実施形態と同一構成となっている。

【0038】従って、その製造過程は、先ず、コージラ

イト担体10上にアルカリ塩である吸蔵剤及びゼオライトなどの酸性質材料50を含む吸蔵触媒層20を形成し、その後にリンなどの酸性質材料60を含む三元触媒層40を形成する。このように構成された本実施形態の排ガス浄化用触媒では、第1実施形態で述べた吸蔵剤ブロック層30による吸蔵剤の移動抑制作用は得られないものの、吸蔵触媒層20中の酸性質材料50により吸蔵剤が固定されており、且つ、三元触媒層40中の酸性質材料60による吸蔵剤の変換作用も奏されることから、三元触媒層40には吸蔵剤による悪影響が一切及ばない。よって、吸蔵剤を含む吸蔵触媒層20とこれを含まない三元触媒層40とを共通の担体10上に形成して、製造コストの安価な単一の触媒として構成した上で、NOx吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立させることができる。

【0039】[第4実施形態]以下、本発明の第4実施形態による排ガス浄化用触媒を説明する。図7に示すように、本実施形態の排ガス浄化用触媒は、第1実施形態のものに比べて、三元触媒層40中の酸性質材料60を省略した点が異なり、その他の点については第1実施形態と同一構成となっている。

【0040】従って、その製造過程は、先ず、コージライト担体10上にアルカリ塩である吸蔵剤及びゼオライトなどの酸性質材料50を含む吸蔵触媒層20を形成し、次いで、吸蔵触媒層20上にゼオライトからなる吸蔵剤ブロック層30を形成し、その後に三元触媒層40を形成する。三元触媒層40の形成時に適用するスラリーとしては、第1実施形態と異なり、リンなどの酸性質材料60が混入されていないものを使用する。

【0041】このように構成された本実施形態の排ガス浄化用触媒では、第1実施形態で述べた三元触媒層40中の酸性質材料60による吸蔵剤の変換作用は得られないものの、吸蔵触媒層20中の酸性質材料50と吸蔵剤ブロック層30により、吸蔵触媒層20の吸蔵剤が三元触媒層40に移動するのが抑制されることから、三元触媒層40には吸蔵剤による悪影響が一切及ばない。よって、吸蔵剤を含む吸蔵触媒層20とこれを含まない三元触媒層40とを共通の担体10上に形成して、製造コストの安価な単一の触媒として構成した上で、NOx吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立させることができる。

【0042】[第5実施形態]以下、本発明の第5実施形態による排ガス浄化用触媒を説明する。図10に示すように、本実施形態の排ガス浄化用触媒は、第1実施形態のものに比べて、吸蔵触媒層20及び三元触媒層40中への影響抑止材料(酸性質材料50、60)の添加を省略した点が異なり、その他の点については第1実施形態とほぼ同一構成となっている。

【0043】従って、その製造過程は、先ず、コージライト担体10上にアルカリ塩である吸蔵剤を含む吸蔵触媒層20を形成し、次いで、吸蔵触媒層20上にゼオラ

イトからなる吸蔵剤ブロック層30を形成し、その後に三元触媒層40を形成する。第1実施形態の場合と異なり、吸蔵触媒層20および三元触媒層の形成には酸性質材料50や60が添加されていないスラリーが用いられる。

【0044】このように構成された本実施形態の排ガス浄化用触媒では、第1実施形態で述べた吸蔵触媒層20及び三元触媒層40中の酸性質材料50、60による作用は得られないものの、吸蔵触媒層20から三元触媒層40への吸蔵剤の移動が吸蔵剤ブロック層30により抑制されることから、三元触媒層40には吸蔵剤による悪影響が及ばない。本実施形態の吸蔵剤ブロック層30は、吸蔵触媒層20及び三元触媒層40のいずれにも酸性質材料50、60などの影響抑止材料を添加しない場合であっても、三元触媒層40に対する吸蔵剤の影響を十分に抑止できるような吸蔵剤移動抑制作用を奏するものとなっている。例えば、吸蔵剤ブロック層30は、その様な抑制作用を奏し得るような層厚を有している。すなわち、吸蔵剤ブロック層30は、吸蔵剤の三元触媒層への影響を抑止する影響抑止材料が添加された影響抑止層を構成している。この触媒は、上述の如く吸蔵触媒層20と三元触媒層40とを共通の担体10上に形成したものであり、NOx吸蔵性能と三元性能との双方に優れ、また排気系への搭載性に優れる。

【0045】以上で実施形態の説明を終えるが、本発明は上記第1ないし第5実施形態に限るものではない。例えば、第1の実施形態に対して吸蔵触媒層20中の酸性質材料50を省略したり、第2実施形態に対して吸蔵触媒層20中の酸性質材料50、または三元触媒層40中の酸性質材料60、または吸蔵剤ブロック層30を省略したり、第3実施形態に対して吸蔵触媒層20中の酸性質材料50、または三元触媒層40中の酸性質材料60を省略したりしてもよい。更に、第5実施形態での吸蔵触媒層20および三元触媒層40の配置を入れ替えて、三元触媒層40を担体10と吸蔵剤ブロック層30との間に形成すると共に吸蔵触媒層20を吸蔵剤ブロック層30の表面に形成しても良い。また、吸蔵剤ブロック層30に代えて、吸蔵剤の三元触媒層40への影響を抑止する影響抑止材料が添加された影響抑止層を形成しても良い。

【0046】また、上記実施形態では、ハニカム型コージライト担体10を担体として用いたが、本発明は、コージライト以外の材料からなる担体を備えた排ガス浄化用触媒にも適用可能であり、例えば、メタル担体を用いた場合でも同様の作用効果が得られる。また、ハニカム型コージライト担体を用いる場合、コージライト担体のセルは四角形状のものに限定されず、例えば三角形状や六角形状のものでもよい。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように請求項1の発明の排

ガス浄化用触媒によれば、担体に吸蔵触媒層と三元触媒層とを重合して形成し、吸蔵触媒層または三元触媒層の少なくとも一方に影響抑止材料を添加したため、吸蔵触媒層に添加された吸蔵剤の三元触媒層への影響が抑止され、その結果、搭載の自由度が高い単一の触媒として構成した上で、NO_x吸蔵性能と三元性能とを高次元で両立させることができる。

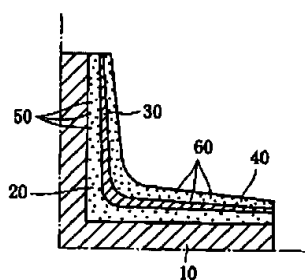
【0048】また、請求項2の発明の排ガス浄化用触媒によれば、吸蔵剤が三元触媒層に移動するのが影響抑止材料により抑制されるため、吸蔵剤による影響を抑止できる。さらに、請求項3の発明の排ガス浄化用触媒によれば、三元触媒層に到達した吸蔵剤が影響抑止材料と反応して安定物質に変換されるため、吸蔵剤による影響を抑止できる。

【0049】一方、請求項4の発明の排ガス浄化用触媒によれば、吸蔵触媒層と三元触媒層との間に形成した吸蔵剤ブロック層により、吸蔵剤の三元触媒層への移動が抑制されるため、吸蔵剤による影響を抑止できる。また、請求項5の発明に係る排ガス浄化用触媒は、担体にそれぞれ担持されたNO_x吸蔵触媒層と三元触媒層との間に影響抑止層を形成したので、吸蔵剤が三元触媒層に及ぼす影響を抑止できる。

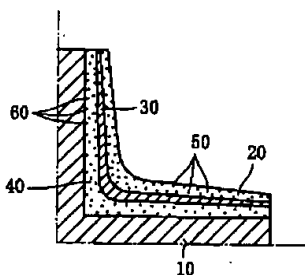
【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態の排ガス浄化用触媒に形成された一つのセルの四半部を示す部分拡大断面図である。

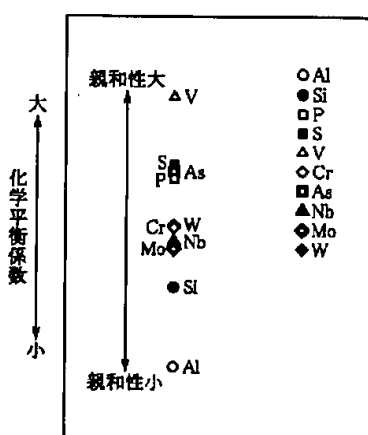
【図1】



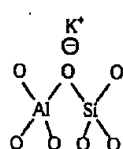
【図5】



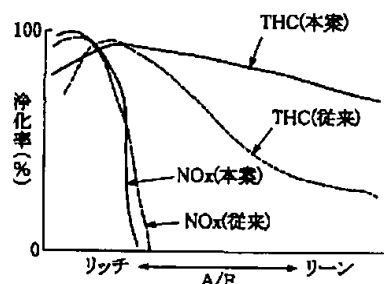
【図2】



【図3】



【図4】



【図2】酸性質材料のカリウムとの親和性を示す説明図である。

【図3】ゼオライトのカチオン交換能によるカリウム固定作用を示す模式図である。

【図4】空燃比に対するNO_xとTHCの浄化率を示す説明図である。

【図5】第2実施形態の排ガス浄化用触媒に形成された一つのセルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【図6】第3実施形態の排ガス浄化用触媒に形成された一つのセルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【図7】第4実施形態の排ガス浄化用触媒に形成された一つのセルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【図8】触媒調製時における吸蔵剤の添加量に対するNO_x浄化率とTHC浄化率を示す説明図である。

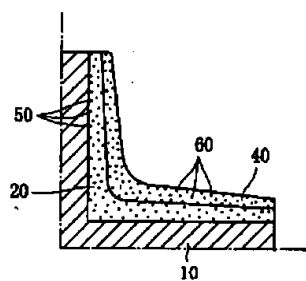
【図9】熱耐久後における吸蔵剤の添加量に対するNO_x浄化率とTHC浄化率を示す説明図である。

【図10】第5実施形態の排ガス浄化用触媒に形成された一つのセルの四半部を示す部分拡大断面図である。

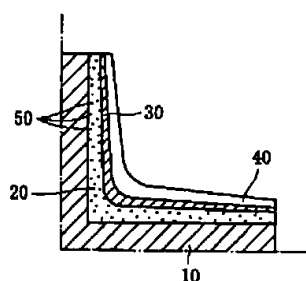
【符号の説明】

- | | |
|--------|---------------|
| 10 | コージライト担体 |
| 20 | 吸蔵触媒層 |
| 30 | 吸蔵剤ブロック層 |
| 40 | 三元触媒層 |
| 50, 60 | 酸性質材料(影響抑止材料) |

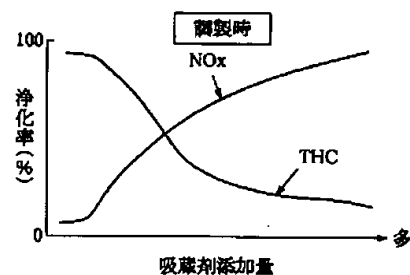
【図6】



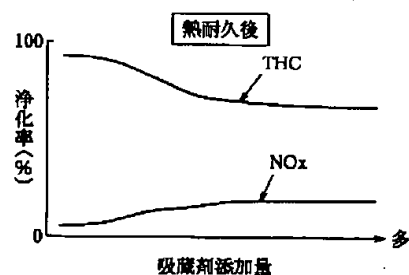
【図7】



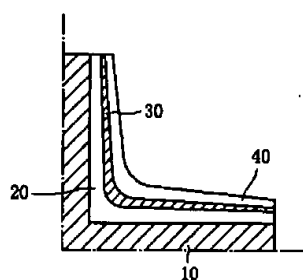
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 20/04		F 0 1 N 3/08	A
20/34		3/10	A
29/076		3/28	3 0 1 D
33/00	Z A B	B 0 1 D 53/34	Z A B
F 0 1 N 3/08			1 2 9 A
3/10		53/36	1 0 4 A
3/28	3 0 1		

(72)発明者 岩知道 均一
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

(72)発明者 渡邊 哲也
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

(72)発明者 棚田 浩
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AA12 AA24 AB03 AB06 BA11
BA14 BA15 BA19 GA06 GB02W
GB03W GB09Y GB16Y GB17Y
HA09
4D002 AA12 BA04 BA06 CA07 DA01
DA04 DA11 EA01 GA03 GB02
HA02
4D048 AA06 AA13 AA18 AB07 BA06X
BA07X BA11X BA11Y BA14X
BA15X BA27X BA30X BA31X
BA33X BA41X BA44X BB02
CC36 CC46 EA04
4G066 AA13B AA16B AA23D AA49D
AA61D BA07 CA28 FA12
GA06
4G069 AA03 AA08 BA02A BA02B
BA04B BA07A BA07B BC01A
BC01B BC08A BC08B BC60A
BC60B BC71B BC72B BC75B
BD07A BD07B CA03 CA09
CA13 DA06 EA19 EE06 EE08
EE10 FA03 FB15 ZA01A
ZA03B ZA04B ZA06B ZA10B
ZA13B